

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Pelegrin

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Pelegrin

**PROCES REGENERACIJE SORBENSA SUMPORA NA BAZI
CINKOVA ALUMOTITANATA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: dr. sc. Stanislav Kurajica, red. prof.

Članovi ispitne komisije: dr. sc. Stanislav Kurajica, red. prof.

dr. sc. Gordana Matijašić, izv. prof

dr. sc. Vilko Mandić, znan. sur.

Zagreb, rujan 2015.

Zahvaljujem se svom mentoru dr. sc. Stanislavu Kurajici na pruženoj prilici i pomoći tijekom izrade ovog rada. Također se zahvaljujem dr. sc. Vilku Mandiću na pomoći i sugestijama prilikom izrade eksperimentalnog dijela ovog rada. Također se zahvaljujem svojoj obitelji i djevojci na potpori i pomoći ne samo tijekom studiranja, već i u životu izvan fakulteta.

SAŽETAK

Visokotemperaturna desulfurizacija plinova je najvažniji proces za uklanjanje sumporovodika iz vrućih plinova. Vodeći regenerabilni sorbensi za desulfurizaciju, trenutno se temelje na sustavu cinkova titanata ($\text{ZnO} - \text{TiO}_2$). U ovom radu sorbens na bazi cinkova titanata modificiran je dodatkom aluminijske oksida (Al_2O_3) kako bi se osigurala unaprijedila visokotemperaturna mehanička svojstva.

Sorbensi sastava $\text{Zn}_{(2-x)}\text{Al}_{2x}\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_4$ ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$) su pripremljeni sol – gel procesom slijeđenim termičkom obradom. Sorbensi su sinterirani u umjerenim uvjetima ($500\text{ }^\circ\text{C}$, 2h). Ovisno o početnom molarnom omjeru $\text{ZnO}:\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ nastale su kristalne faze: cinkit (ZnO), brukit (TiO_2) i čvrsta otopina spinelne strukture.

Učinak sorbensa u sulfurizaciji je ispitan novom procedurom koja se sastoji od šaržnog sulfurizacijskog procesa. Utvrđeno je kako sorbens sa sastavom $\text{Zn}_{1.75}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_4$ posjeduje najveću sulfurizacijsku reaktivnost, odnosno najveću učinkovitost uklanjanja sumpora.

Ključne riječi: visokotemperaturna desulfurizacija plinova, sorbens, sulfurizacija, $\text{ZnO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

SUMMARY

REGENERATION PROCESS OF ZINC ALUMOTITANATE BASED SULFUR SORBENT

High temperature gas desulfurization is the main process for hydrogen sulphide removal from hot gases. Currently leading regenerable desulfurization sorbents are based on zinc titanate ($\text{ZnO} - \text{TiO}_2$) system. In this work zinc titanate based sorbent was modified by aluminium oxide (Al_2O_3) addition in order to ensure high temperature mechanical support.

Sorbents with composition $\text{Zn}_{(2-x)}\text{Al}_{2x}\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_4$ ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$) were prepared by sol-gel process followed by thermal treatment. Sorbents were sintered at moderate sintering conditions ($500\text{ }^\circ\text{C}$, 2h). Depending on the initial $\text{ZnO}:\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio, Zincite (ZnO), brookite (TiO_2) as well as solid solution with spinel structure were formed.

The sorbent sulphidation performance was tested using newly developed procedure comprising batch sulphidation process. Sorbent with composition $\text{Zn}_{1.75}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_4$ was found to possess the highest sulphidation reactivity, i.e. sulphur removal efficiency.

Keywords: high temperature desulfurization, sorbent, sulfurization, $\text{ZnO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
1. TEORIJSKI DIO	2
1.1. Uloga ugljena u proizvodnji električne energije.....	2
1.1.1. Sustav kotla niske emisije.....	4
1.1.2. Izgaranje stlačenog fluidiziranog sloja.....	4
1.1.3. Elektroenergetski sustav visoke djelotvornosti.....	5
1.1.4. Integrirano rasplinjavanje s kombiniranim ciklusom	6
1.2. Desulfurizacija vrućih plinova.....	7
1.2.1. Sorbensi na bazi cinka	10
1.2.1.1. Sorbensi na bazi cinkova ferita	10
1.2.1.2. Sorbensi na bazi cinkova titanata	11
1.2.2. Proces sulfurizacije	12
1.2.3. Proces regeneracije	13
1.2.3.1. Proces regeneracije u struji kisika	13
1.2.3.2. Proces regeneracije sa vodom i mješavinom vode i kisika	16
1.3. Sinteza sorbensa.....	17
1.3.1. Sol - gel metoda.....	17
2. EKSPERIMENTALNI DIO	18
2.1. Materijali	18
2.2. Sinteza i priprema uzoraka za analizu	20
2.3. Aparatura i uvjeti karakterizacije	23
2.3.1. Aparatura za sulfurizaciju	23
2.3.2. Infracrvena spektroskopija (FTIR – ATR)	24
2.3.3. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)	25
2.3.4. Diferencijalna termička analiza (DTA) i termogravimetrijska analiza (TGA)	25
3. REZULTATI	27
3.1. FTIR – ATR spektrometrija.....	27
3.2. Diferencijalna termička analiza (DTA) i termogravimetrijska analiza (TGA)	28
3.3. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)	32
4. RASPRAVA	36
5. ZAKLJUČAK	39
6. LITERATURA.....	40
7. ŽIVOTOPIS.....	42

1. UVOD

Desulfurizacija je postala veoma bitan dio mnogih sustava za energetske pretvorbu ili korištenje energije. Iako alternativni izvori energije imaju svijetlu budućnost, za sada su neodrživi u području transporta i proizvodnji jeftine električne energije.[1] Rasprostranjenost i povoljna cijena ugljena čine ga povoljnim energentom. Prema Međunarodnoj Energetskoj Agenciji (International Energy Agency – IEA) ugljen je drugi po redu izvor primarne energije (otprilike 30%), te se većinom koristi za proizvodnju električne energije (više od 40%).[2-7] Međutim elektrane pogonjene ugljenom ujedno imaju i najveću emisiju ugljičnog dioksida, što postaje problematično, te se ulažu veliki naponi ka smanjenju emisije. Kao rješenje razvijen je proces integrirano rasplinjavanje s kombiniranim ciklusom (Integrated Gasification Combined Cycle – IGCC), proces konverzije ugljena u sintetski plin u prisutnosti ograničene količine kisika i vodene pare. No ova tehnologija ima visoku cijenu izgradnje postrojenja i velike troškove procesa izdvajanja sumpora.[1-7]

Proces značajno smanjuje koncentraciju zagađivala u plinu, posebice sumpora, te omogućuje učinkovitiju proizvodnju energije. Ovaj napredni sustav proizvodnje električne energije uključuje direktni kontakt uplinjenih plinova sa lopaticama turbine, te kako bi se osigurali ekološki standardi i smanjila korozija turbina i opreme potrebno je prethodno ukloniti zagađivače, posebice sumporovodik (H_2S). Proces izdvajanja sumpora, koji se u većinskom udjelu nalazi u obliku sumporovodika, iz vrućih plinova (High Temperature Gas Desulfurization – HTGD) sastoji se iz sorpcije sumpora na sorbens (metalni oksid), te regeneracije sorbensa oksidacijom.[5,7-8]

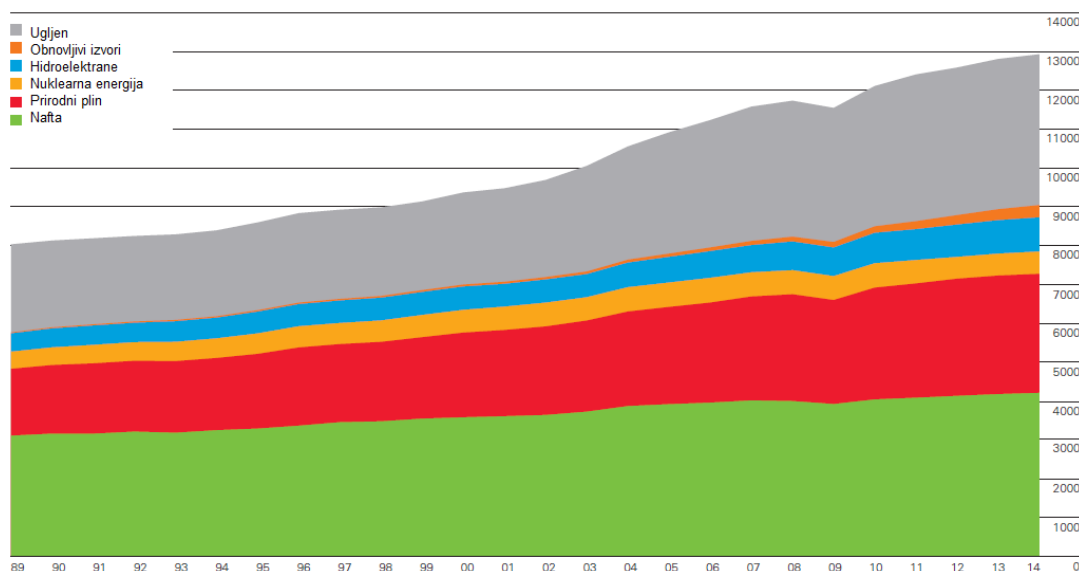
Razvoj izdržljivih, kemijski, mehanički i termički stabilnih sorbensa koji mogu proći višestruke cikluse regeneracije cilj je mnogih istraživanja. U velikom broju predloženih

metalnih oksida sorbensi na bazi cinkova oksida pokazali su se kao najisplativiji za potrebe visokotemperaturne desulfurizacije.[1-8] Cilj ovog rada je izvršiti sulfurizaciju te potom regeneraciju sorbensa za visokotemperaturnu desulfurizaciju na bazi cinkova aluminotitanata.

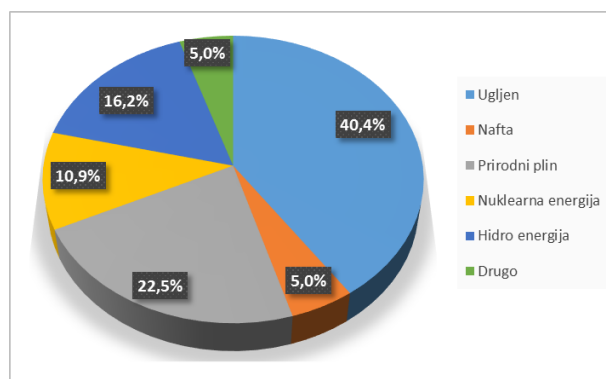
1. TEORIJSKI DIO

1.1. Uloga ugljena u proizvodnji električne energije

Potražnja za električnom energijom nastavlja rasti zbog povećanja stanovništva i napretka tehnologije. Od ukupne svjetske potrošnje energije otprilike se 30% proizvede iz ugljena (slika 1.), a 40% svjetske električne energije proizvodi se iz ugljena (slika 2.).[2-3,6-7]



Slika 1. Svjetska potrošnja primarne energije od 1989. godine do 2015. godine prikazana u milijardama ekvivalentnih tona nafte[3]



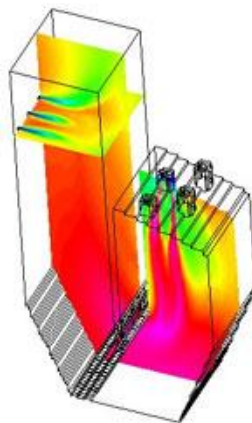
Slika 2. Energenti za proizvodnju električne energije sa pripadajućim postotnim udjelima[3,6]

Procijenjeno je da ugljena prema Europskoj i Euroazijskoj potrošnji iz 2014. godine ima u rezervama za narednih 110 godina, te se procjenjuje da bi potražnja za ugljenom do 2019. godine mogla doseći 9 milijardi tona godišnje.[2] Ugljena ima u izobilju, pristupačan je, jednostavan za transport, trgovinu i uporabu pa je zbog navedenih atributa veoma popularan.

S druge strane, postrojenja za proizvodnju električne energije koja koriste ugljen imaju najveću emisiju CO₂ što postaje sve veći problem sa ekološkog aspekta. Ekološke regulative veoma utječu na konkurentnost pojedinog energenta, pogotovo u području proizvodnje električne energije. [2] Usklađenje sa sve strožim regulativama o emisiji plinova može dovesti do pada potražnje za ugljenom. Kako bi se to spriječilo ulažu se sve veći naponi kako bi se povećala efikasnost i usklađenost sa sve strožim ekološkim regulativama a da se pri tome održi ekonomska isplativost. Stoga se istražuju i primjenjuju napredni sustavi za proizvodnju električne energije iz ugljena kao što su sustav kotla niske emisije (Low Emission Boiler System – LEBS), elektroenergetski sustav visoke djelotvornosti (High Performance Power System – HPPS), integrirano rasplinjavanje s kombiniranim ciklusom (Integrated Gasification Combined Cycle – IGCC) i izgaranje stlačenog fluidiziranog sloja (Pressurized Fluidized Bed Combustion – PFBC)[1-10]

1.1.1. Sustav kotla niske emisije

Sustav kotla niske emisije je jedan od naprednih sustava za dobivanje električne energije iz ugljene prašine. Sustav se sastoji od U kotla (slika 3.) i fluidiziranog sloja bakrovog oksida za čišćenje plina. Kotao pretvara gotovo svu ugljenu prašinu u staklastu trosku. Staklasta troska čini trećinu volumena pepela te se koristi kao materijal za pjeskarenje i granule za izradu krovnih šindri. Sulfati u plinu se kontroliraju reakcijom sa bakrovim oksidom, pri čemu nastaje bakrov sulfat. Sorbens se regenerira sa metanom pri čemu nastaje koncentrirani sumporov dioksid koji se naknadno može koristiti kao sirovina. Ovaj sustav sa ugljenom prašinom ima učinkovitost veću od 35%. [11]

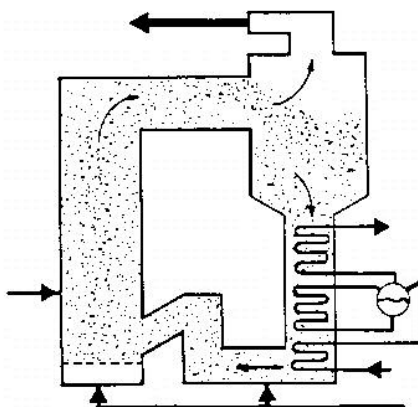


Slika 3. Prikaz U kotla

1.1.2. Izgaranje stlačenog fluidiziranog sloja

Izgaranje stlačenog fluidiziranog sloja se odvija na način da se visokotlačni zrak propušta kroz kotao, prilikom čega dolazi do turbulentnog strujanja u fluidiziranom sloju (slika 4.). Strujanje stlačenog zraka se mora održavati konstantnim kako bi čestice ugljene prašine i pepela ostale suspendirane. U fluidizirani sloj se konstantno uvodi ugljena

prašina i sorbens za sumpor, najčešće vapnenac ili dolomit. Sustav radi na tlakovima od 12 – 16 bar-a. Električna energija se generira kombiniranim plinskim i parnim turbinama, prilikom čega se oko 80% struje generira parnim turbinama. Para se proizvodi u snopovima cijevi uronjenih u fluidizirani sloj, a vrući ispušni plinovi koji izlaze iz kotla se ekspanđiraju kroz plinsku turbinu kako bi se generirala dodatna električna energija. Dodatna toplina se naknadno oporavlja pomoću izmjenjivača topline. Toplinska iskoristivost ovog sustava je oko 44%. [11]



Slika 4. Shema sustava sa izgaranjem stlačenog fluidiziranog sloja

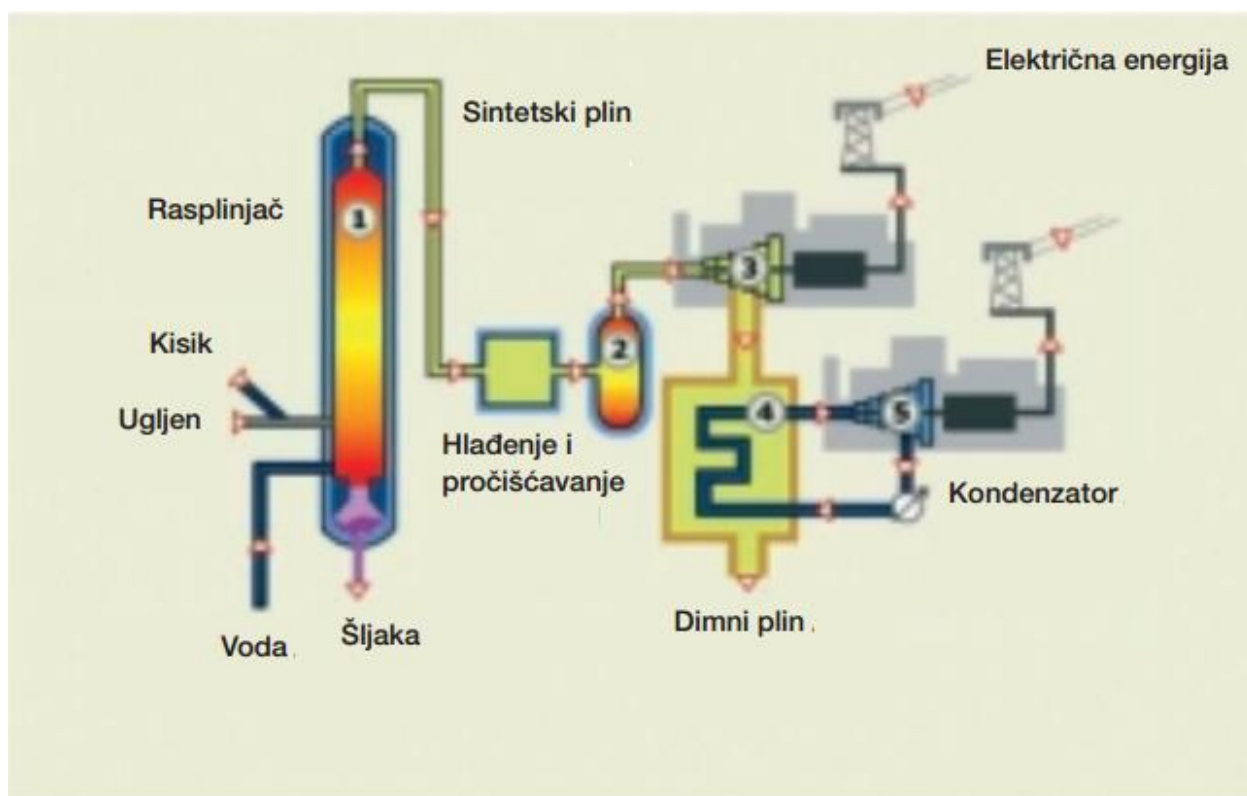
1.1.3. Elektroenergetski sustav visoke djelotvornosti

Elektroenergetski sustav visoke djelotvornosti koristi grijače na ugljen koji indirektno griju paru za plinske turbine. Indirektan prijenos topline isključuje kontaminaciju radne pare produktima izgaranja ugljena, te se time izbjegavaju troškovi pročišćavanja pare. Međutim, zbog indirektnog prijenosa topline, maksimalna temperatura koju može doseći para je limitirana materijalima od kojih je sačinjen izmjenjivač, pa samim time radni plin ne može doseći idealnu radnu temperaturu za najveću efikasnost. Kako bi se postigla željena temperatura potrebno je dodatno uvesti drugu vrstu goriva kao što je prirodni plin. Prednost ovog sustava je u tome što se para može dovesti u željene uvjete neovisno o temperaturi ispušnih plinova. Kako se povećava dovod prirodnog plina i temperature

predgrijavanja povećava se i efikasnost procesa. Ovim sustavom se dostiže djelotvornost od 47%. [11]

1.1.4. Integrirano rasplinjavanje s kombiniranim ciklusom

Integrirano rasplinjavanje s kombiniranim ciklusom pobuđuje mnogo pozornosti zbog povećane toplinske efikasnosti i smanjenog utjecaja na okoliš u usporedbi sa konvencionalnim postrojenjima na ugljen. Proces koristi kombinirani ciklus sa plinskom turbinom pokretanom generiranim sintetskim plinom, dok se ispušni plinovi koriste za izmjenjivače topline kako bi se dobila pregrijana para za parne turbine (slika 5.). Većina struje se proizvodi turbinama pokretanim sintetskim plinom, tipično od 60 – 70%. [4,5,7-8,10-11]



Slika 5. Shema integriranog rasplinjavanja s kombiniranim ciklusom

Uplinjavanje ugljena se odvija u reducirajućim uvjetima koji se postižu kontroliranim uvođenjem zraka/kisika. Produkt uplinjavanja je pepeo i smjesa CO i H₂ (smjesa CO i H₂ se naziva sintetski plin). U gorivu se nalazi niz primjesa kao što su primjese u obliku čestica, bitumen, amonijak, halogeni, alkili i spojevi sumpora. Te primjese je potrebno odstraniti pri visokim temperaturama kako ne bi došlo do toplinskih gubitaka. Čisti vrući uplinjeni ugljeni plin je sagoren u plinskoj turbini koja generira električnu energiju. Vrući ispušni plin nakon sagorijevanja prolazi kroz toplinski izmjenjivač u kojem nastaje vodena para. Dio vodene pare se koristi za uplinjavanje, a ostatak pare pokreće parnu turbinu koja pokreće sekundarni generator i proizvodi dodatnu električnu energiju.[4,5,7-8,10-11]

Trenutna efikasnost ovog procesa je oko 45% za razliku od konvencionalnih postrojenja (~ 35%). Pretpostavlja se da bi se mogla postići efikasnost od 50 – 60% sa unaprjeđenim turbinama i novim tehnologijama visokotemperaturnog čišćenja plina.[4,5,7-8,10-11] Uz veću efikasnost ovaj proces ima manji utjecaj na okoliš te zauzima manju površinu usporedno sa konvencionalnim postrojenjima. Međutim, integrirano rasplinjavanje s kombiniranim ciklusom također ima i nedostatke. Toplinska integracija je glavni čimbenik koji određuje toplinsku učinkovitost, no ujedno veća integracija znači i veću složenost procesa i veću cijenu.

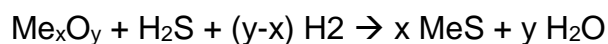
1.2. Desulfurizacija vrućih plinova

Westmoreland i Harrison su 1976 objavili rezultate istraživanja metalnih oksida kao potencijalnih sorbensa za visokotemperaturnu desulfurizaciju.[12] Proveli su niz eksperimenata u temperaturnom intervalu od 360 – 1400 °C, te su u konačnici zaključili da jedanaest oksida posjeduje potrebna svojstva sorbensa za visokotemperaturnu desulfurizaciju. Tih jedanaest oksida su oksidi slijedećih metala: Fe, Zn, Mo, Mn, V, Ca, Sr, Ba, Co, Cu i W. Navedeni oksidi odabrani su temeljem njihove termodinamičke iskoristivosti, efikasnosti uklanjanja sumporovodika većoj od 95% te termičkoj stabilnosti.

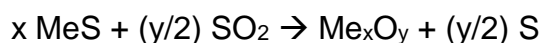
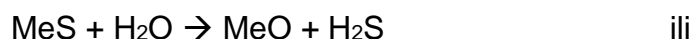
Nadalje su zaključili da u temperaturnom rasponu od 350 – 450 °C oksidi sljedećih metala mogu biti korišteni: Co, Cu, Fe, Mn, Mo, V, W i Zn. Iz navedene grupe najviše pozornosti se počelo obraćati izradi sorbensa koji sadrže Fe, Mn i Zn.

Proces desulfurizacije obuhvaća apsorpciju sumporovodika, reakciju metalnog oksida sa sumporovodikom pri čemu nastaje metalni sulfid, i regeneraciju metalnog oksida uz izdvajanje sumpora.[8] Navedene reakcije sulfurizacije i regeneracije mogu se općenito prikazati sljedećim jednadžbama:

- Sulfurizacija:



- Regeneracija:



Uspješnost procesa regeneracije ovisi o sljedećim parametrima:

- Kemijski:
 - stabilnost
 - brzina kemijske reakcije sulfurizacije i regeneracije
 - efikasnost uklanjanja sumpora
 - sporedne reakcije reduciranja sorbensa u elementarno stanje

- isparavanje metala
 - nastajanje sulfata
 - kapacitet sorpcije
 - sastav izlaznog plina nakon regeneracije
- Termički:
 - sinteriranje
 - gubitak poroznosti i aktivne površine
 - degradacija
- Mehanički:
 - abrazija
 - lomljenje

Reakcija regeneracije je veoma egzotermna, što dovodi do problema kontrole temperature u reaktoru. Nadalje, metalni sulfat, koji je neželjeni nusproizvod, je favoriziran pri nižim reakcijskim temperaturama i pripadajućim parcijalnim tlakovima kisika i sumporova dioksida.[5] Povišenje temperature regeneracije koje sprječava nastajanje sulfata uzrokuje sinteriranje sorbensa, te njegovu mehaničku degradaciju. Stoga je potrebno razrijediti kisik dodavanjem inertnog plina u reakcijsku smjesu. Razrjeđenjem kisika smanjuje se i koncentracija sumporova dioksida u procesu regeneracije što je nepovoljno pošto se u konačnici sumporov dioksid treba odvojiti i prevesti u elementarni sumpor ili sumpornu kiselinu.

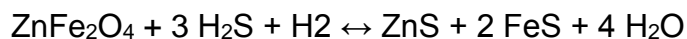
1.2.1. Sorbensi na bazi cinka

Cinkov oksid se odlikuje vrhunskim termodinamičkim svojstvima, te može svesti koncentraciju sumporovodika u plinovima na veoma nisku razinu. Međutim, u jako reducirajućoj atmosferi pri visokim temperaturama, cinkov oksid se postepeno reducira u hlapljiv metalni cink. Kako bi se to spriječilo cinkov oksid se kombinira sa drugim metalnim oksidima.[5,8,13-16] Dvije najpoznatije mješavine sorbensa na bazi cinka su cinkov ferit (ZnFe_2O_4) i cinkov titanat (ZnTiO_2). [5,8,13-16]

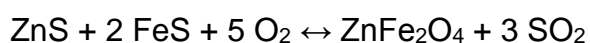
1.2.1.1. Sorbensi na bazi cinkova ferita

Cinkov ferit je ekvimolarna mješavina cinkova oksida (ZnO) i željezo (III) oksida (Fe_2O_3). Ideja iza sorbensa na bazi cinkova ferita je da se objedine povoljna svojstva oba oksida. ZnO posjeduje izvrsna termodinamička svojstva, a Fe_2O_3 veliku brzinu apsorpcije i laganu regeneraciju. Iako je teoretski kapacitet sorbensa (izveden iz stehiometrije reakcija) 39 %, u realnim uvjetima kapacitet ne prelazi 40 – 50 % teoretskog kapaciteta.[5]

Reakcija apsorpcije:



Reakcija regeneracije:

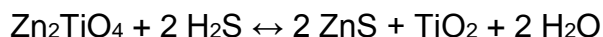


Povoljni uvjeti za sorbens na bazi cinkova ferita su temperatura od 500 – 650 °C, plin niske energetske vrijednosti sa 15% pare.[5] Temperaturni raspon je uski iz razloga što je pri temperaturama nižim od 500 °C desulfurizacija spora a kapacitet sorbensa malen, dok se pri temperaturama višim od 650 °C Fe₂O₃ reducira u željezo (II) oksid (FeO) ili čak elementarno željezo (Fe). Također, pri tim uvjetima dolazi i do redukcije cinka iz cinkova oksida u elementarni cink koji isparava. Sulfuriziran cinkov ferit se potom regenerira sa mješavinom kisika i dušika.[5] Potraga za alternativnim sorbensom koji bi se primjenjivao za jako reducirajuće plinove i više temperature dovela je do razvoja sorbensa na bazi cinkova titanata.

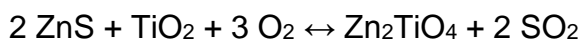
1.2.1.2. Sorbensi na bazi cinkova titanata

Cinkov titanat je mješavina cinkova oksida (ZnO) i titanova oksida (TiO₂) u raznim molarnim omjerima. Za razliku od cinkova ferita u slučaju cinkova titanata samo cinkov oksid reagira sa sumporovodikom, dok titanov oksid pruža stabilnost i otpornost cinku na redukciju od strane ugljičnog monoksida i/ili vodika.[1,4-5,8,11,13-14,17] Ukupne reakcije koje se odvijaju tijekom desulfurizacije i regeneracije su:

Reakcija sulfurizacije:



Reakcija regeneracije:

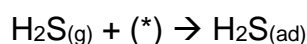


Teorijski kapacitet sumpora ovog sorbensa varira između 17 – 26 % ovisno o molarnom omjeru cinka i titana, što je značajno manje od kapaciteta cinkova ferita zato što je titanat inertan. Eksperimentalno dobivene vrijednosti kapaciteta variraju od 13,4 – 9 %.[5] Cinkovi titanati pokazali su se učinkovitim pri desulfurizaciji pri čemu uklanjaju više od 99 % sumporovodika uzastopnim ciklusima. Međutim, nakon višestrukih ciklusa primijećena je značajna fizička degradacija sorbensa, te formiranje cinkova sulfata (ZnSO_4) tijekom procesa regeneracije.

1.2.2. Proces sulfurizacije

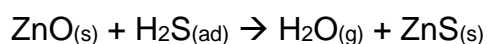
Proces sulfurizacije sorbensa na bazi cinkova oksida se uobičajeno odvija u reaktoru s nepomičnim slojem pri temperaturnom rasponu od 550 – 700 °C.[8] Kako je ranije spomenuto, glavne sastavnice sinteznog plina su CO i H_2 koji stvaraju redukcijsku atmosferu iz koje je potrebno ukloniti sumporovodik. Kako bi se povećala brzina reakcije te kako bi cinkov oksid bio pristupačniji sumporovodiku sorbensu se dodaje aluminijev oksid (Al_2O_3) kao nosač.[16-21] Najbitnije reakcije procesa sulfurizacije su:

Adsorpcija:



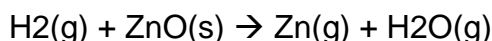
(*) predstavlja kemisorpcijsko mjesto

Sulfurizacija:



Reakcija sulfurizacije je cinkova oksida je iscrpno istraživana, prilikom čega je pronađeno da se radi o reakciji prvog reda te je određen predeksponencijski faktor i aktivacijska energija. Prilikom tih istraživanja pronađeno je kako adsorpcijska reakcija izostaje. Aktivna površina koja se pritom koristila bila je u rasponu od 4,9 - 34 m²/g a dodatkom aluminijevog oksida aktivna se površina drastično povećala na raspon od 80 – 100 m²/g što adsorpcijskom koraku daje na važnosti. Adsorpcija se spominje kao posredni korak koji ne kontrolira reakciju sulfurizacije. Adsorpcija se također može odvijati i na drugim oksidima no tek kao sporedan proces koji je zanemariv. [8]

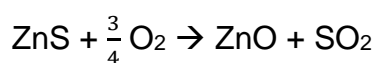
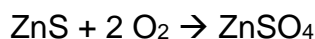
U prisustvu H₂ može doći do sporedne reakcije reduciranja cinkovog oksida u elementarni cink. No ta se reakcija može izbjeći povećanjem udjela vode u smjesi.

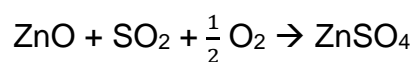


1.2.3. Proces regeneracije

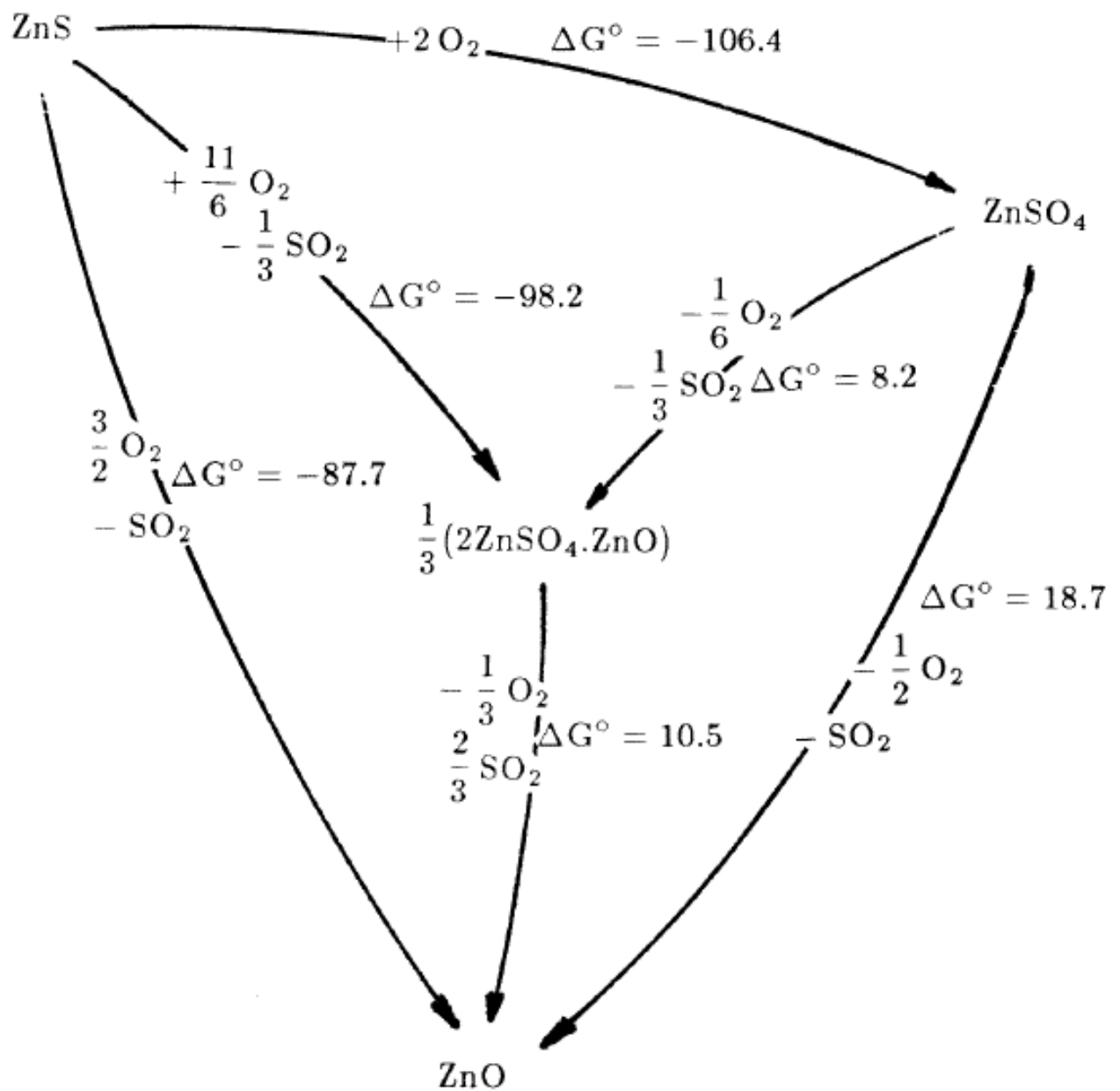
1.2.3.1. Proces regeneracije u struji kisika

Kako u slučaju sorbensa na bazi cinka jedino cink reagira sa sumporovodikom prilikom regeneracije sorbensa u struji kisika mogu se očekivati sljedeće reakcije[8,13-21]:



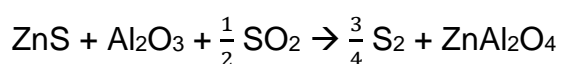


Pretpostavlja se da je druga navedena reakcija glavni mehanizam kojim se cinkov sulfid oksidira.[8] Ukoliko tijekom regeneracije nastaje mala količina sulfata to je posljedica prve i treće gore navedene reakcije. No međutim mogući su i drugi mehanizmi (slika 6.). Međutim proučavanjem kinetike raspada cinkova sulfata, samog i u prisustvu cinkova sulfida utvrđeno je da se cinkov sulfat nalazi u rompskoj kristalnoj strukturi, te je potrebna promjena kristalne strukture u heksagonsku kako bi se dobio cinkov oksid. Reakcija heksagonskog cinkovog sulfida kako bi dao cinkov sulfat također zahtjeva promjenu kristalne strukture. Naknadna istraživanja su potvrdila da se oksidacija uistinu odvija prema drugoj po redu gore navedenoj reakciji, koju potom slijedi treća gore navedena reakcija.[8] Jednom kada nastane cinkov sulfat njegov raspad je spor, te ako ga i zaostane u sorbensu nakon regeneracije dalje se reducira ponovnom sulfurizacijom u sumporov dioksid.

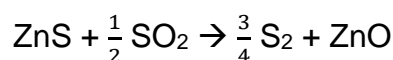


Slika 6. Moguće rute za oksidaciju cinkova sulfida (ZnS) sa pripadajućim promjenama Gibbsove slobodne energije (ΔG° (kcal/mol) pri 1000 °K)

Ukoliko tijekom regeneracije cinkova sulfida dolazi do formiranja cinkova spinela (ZnAl_2O_4 / $\Delta G = -6,6$ kcal/mol) dodatna se količina sumpora izlučuje prema sljedećoj reakciji:

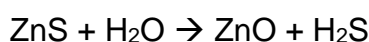


Formiranje cinkova oksida u sličnoj reakciji, bez aluminijeva oksida, ima pozitivnu Gibbsovu ($\Delta G = 15,8$ kcal/mol) energiju što znači da je formiranje cinkova aluminata esencijalno da dobivanje sumpora:



1.2.3.2. Proces regeneracije sa vodom i mješavinom vode i kisika

Reakcija procesa regeneracije sa vodom je upravo suprotna reakciji sulfurizacije:



Ravnotežna konstanta adsorpcije je u ovom slučaju velika pa očekivano voda nije efikasan agens za regeneraciju. Dodavanjem zraka u proces drastično povećava brzinu regeneracije, a formiranje cinkova sulfata u prisustvu kisika je ublaženo prisustvom vode. Inhibicija formiranja cinkova sulfata kombinacijom zraka i vode je stoga privlačno svojstvo ovog procesa regeneracije. Pretpostavlja se da voda kompeticijski djeluje na aktivna

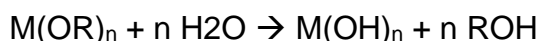
mjesta kisika, smanjujući brzinu oksidacije sulfida i smanjujući koncentraciju sumporova dioksida u procesu. [8,11,14]

1.3. Sinteza sorbensa

Proces pripreme utječe na određena svojstva sorbensa kao što je faza sorbensa, veličina čestica i aktivna površina. Metode pripreme mogu se klasificirati u tri kategorije: sinteza čvrsto – čvrsto, sinteza čvrsto – tekuće i čvrsto – plinovito. Sinteza čvrsto – čvrsto je ekonomski isplativa metoda, ali nije primjerena za ultra čiste materijale. Tekuće – čvrsto sinteza je najlakša pošto se odvija na sobnoj temperaturi, ali je potrebno otapalo. Plinovito – čvrsto sinteza je izvrsna za ultra čiste i količinski male uzorke, ali je ekonomski nepogodna.[11]

1.3.1. Sol - gel metoda

Sol – gel metoda je prikladna za pripravu ultra finih metalnih oksida pri relativno niskim temperaturama.[11] Sol je stabilna koloidna disperzija malih čestica suspendiranih u tekućini. Čestice su amorfne ili kristalne, a agregacija čestica je spriječena elektrostatskim odbijanjem. Umjesto da se agregiraju u nekim otopinama čestice uzajamno djeluju i tvore kontinuiranu mrežu čestica koja se naziva gel. Sol može nastati hidrolizom reaktivnih metalnih spojeva. Metalni alkoksidi ($M(OR)_n$) se otapaju u alkoholu, te dodatkom vode počinje hidroliza metalnih alkoksida koji tvore hidrokside.



Hidroliza je popraćena nizom kondenzacijskih reakcija između hidroksidnih skupina, te se ukupna reakcija može prikazati na sljedeći način:

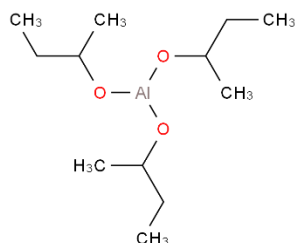


Ova metoda omogućuje nastajanje gelova miješanih metalnih oksida tako što se pomiješaju alkoksidne otopine prije hidrolize. [11]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

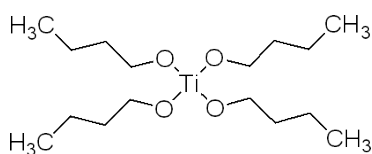
2.1. Materijali

- Aluminijev sec – butoksid (Asb)
 - Proizvođač: Acros organics, Belgija
 - Mr: 246,33 g/mol
 - Gustoća(20 °C): 0,960 g/cm³
 - Čistoća: 97 %
 - Strukturna formula:



- Titanijev n-butoksid (Tnb)

- Proizvođač: Alfa Aesar, Njemačka
- Mr: 340,36 g/mol
- Gustoća(20 °C): 0,998 g/cm³
- Čistoća: 98 %
- Strukturna formula:

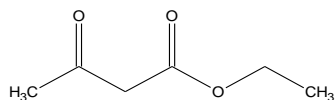


- Cinkov nitrat heksahidrat

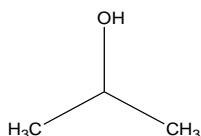
- Proizvođač: Riedel-de Haën, Njemačka
- Mr: 297,49 g/mol
- Čistoća: 98 %
- Strukturna formula: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

- Etil acetoacetat (Eaa)

- Proizvođač: Fluka, Njemačka
- Mr: 130,14 g·mol⁻¹
- Čistoća: 99%
- Gustoća (20 °C): 1,029 g·cm⁻³
- Vrelište: 175 – 183 °C
- Strukturna formula:

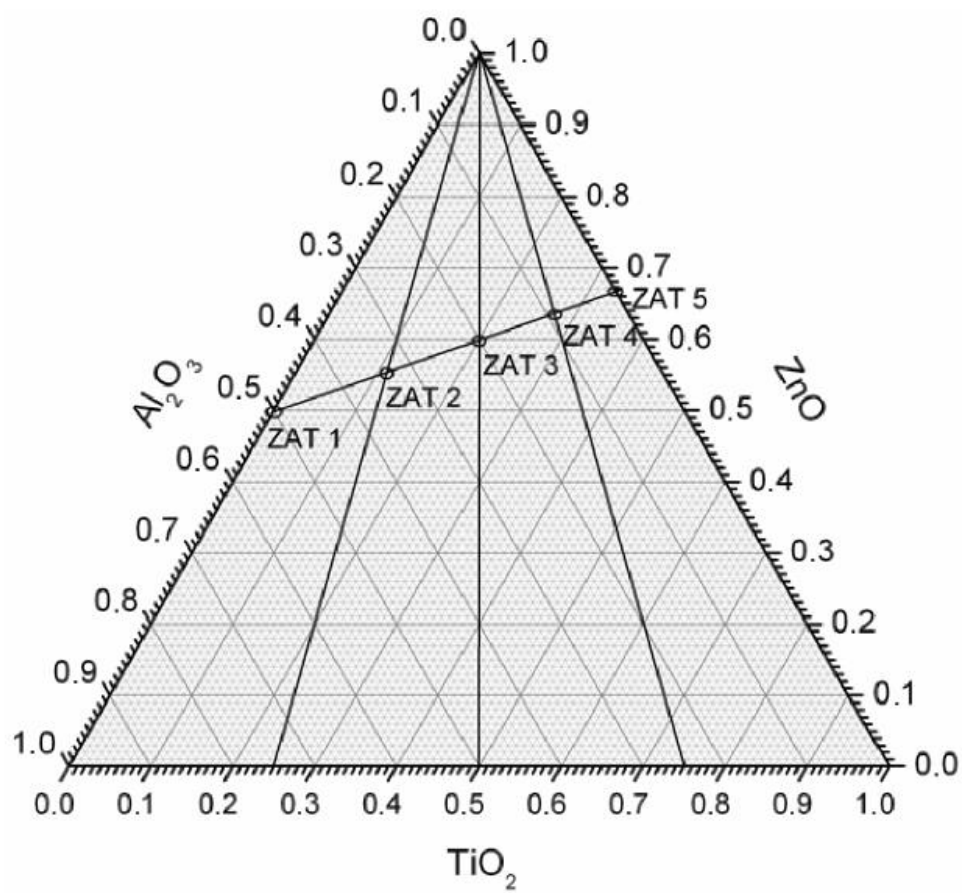


- Izopropanol
 - Proizvođač: Carlo Erba Reagents, Italija
 - Mr: 60,10 g/mol
 - Gustoća(20 °C): 0,780 g/cm³
 - Čistoća: 99 %
 - Strukturna formula:

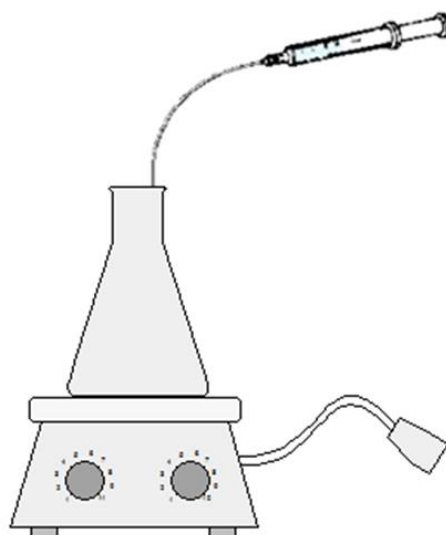


2.2. Sinteza i priprema uzoraka za analizu

Sve kemikalije su korištene u izvornom obliku. Za daljnje analize je pripremljeno pet gelova sa sastavima koji odgovaraju presjecima na ternarnom dijagramu (Slika 8.). Odmjerena je pripadajuća količina aluminij butoksida, titanovog butoksida koji su otopljeni u smjesi etil acetoacetata i izopropanola, te cinkovog nitrata otopljenog u izopropanolu. Molarni omjer aluminij butoksida i titanovog butoksida naprama etil acetoacetatu je bio 1:1 jer se taj omjer u predistraživanjima pokazao optimalan. Otopina aluminijeva butoksida je miješana 30 minuta, te je potom dodana otopina titanovog butoksida kap po kap, nakon čega je otopina ponovno miješana 30 minuta (Slika 7.). Na isti način je dodana otopina cinkova nitrata te je smjesa miješana 24 sata na sobnoj temperaturi prilikom čega je došlo do nastanka gela. Gelovi su osušeni a suhi uzorci su usitnjeni i homogenizirani u tarioniku, te pohranjeni u eksikatoru.



Slika 7. Ternarni dijagram molarnih sastava uzoraka sa pripadajućim oznakama



Slika 8. Shema aparature za sintezu uzoraka

Tablica 1. Sastavi uzoraka iskazani prema molarnim omjerima sastavnica

Uzorak	ZAT 1	ZAT 2	ZAT 3	ZAT 4	ZAT 5
ZnO	0,500	0,556	0,600	0,636	0,667
Al ₂ O ₃	0,500	0,333	0,200	0,091	-
TiO ₂	-	0,111	0,200	0,273	0,333

Uzorci su potom izvagani te podvrgnuti termičkoj obradi na 500 °C i vremenski period od 2 sata. Mase uzoraka su prikazane u Tablici 2.

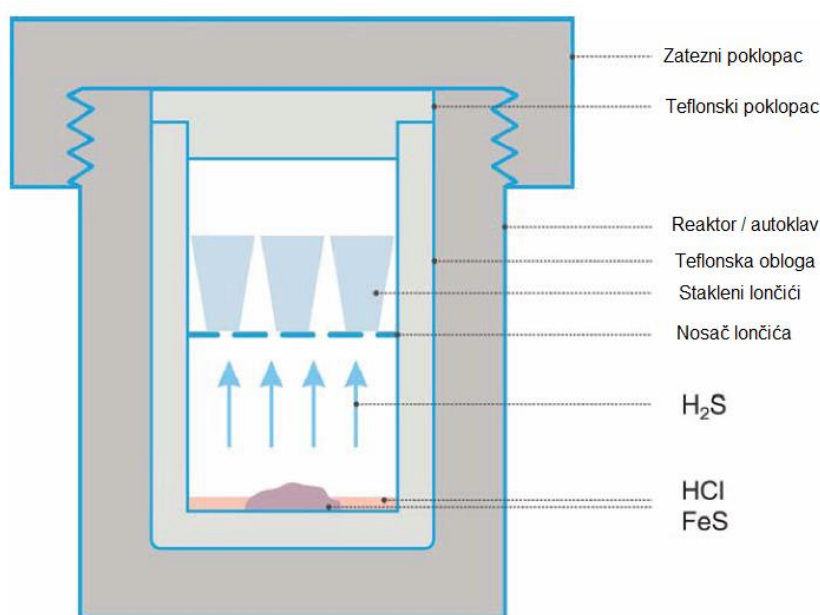
Tablica 2. Mase pripremljenih uzoraka prije i nakon termičke obrade

Uzorak	Masa uzorka prije termičke obrade / g	Masa uzorka nakon termičke obrade / g
ZAT 1	5,28	2,44
ZAT 2	4,00	1,76
ZAT 3	5,60	2,62
ZAT 4	4,10	1,83
ZAT 5	4,05	1,94

2.3. Aparatura i uvjeti karakterizacije

2.3.1. Aparatura za sulfurizaciju

Za potrebe sulfurizacije napravljen je šaržni reaktor / autoklav koji je shematski prikazan na slici 9. Prije sulfurizacije uzorci su termički obrađeni na 500 °C i vremenski period od 2 sata.



Slika 9. Shematski prikaz reaktora/autoklava za sulfurizaciju uzoraka

Uzorci su odvagani u staklene lončice po 1,5 g svakog uzorka, te 0,5 g ZnO kao referentne tvari u šesti lončić. Potom se teflonska obloga stavi u čelični reaktor. Na dno teflonske obloge se stavi spužvasti željezov sulfid. Zatim se umetne teflonski nosač uzoraka na koji se poslože uzorci. Prethodno pripremljena otopina 10% kloridne kiseline se ubrizga kroz otvor na nosaču uzoraka na željezo sulfid. Teflonska obloga se zatvori teflonskim poklopcem. Čelični reaktor se zatvori sa čeličnim poklopcem te se dodatno zategne vijak na vrhu poklopca kako bi se zabrtvio reaktor. Tako pripremljen reaktor (Slika 10.) se stavlja u peć na 200 °C u vremenskom razdoblju od 2 sata.



a)

b)

Slika 10. a) fotografija svih dijelova reaktora i b) reaktor pripremljen za sulfurizaciju sa umetnutim uzorcima prije zatvaranja

2.3.2. Infracrvena spektroskopija (FTIR – ATR)

Uređaj na kojem su vršena mjerenja je Bruker VERTEX 70 sa Platinum ATR modulom (Slika 11.). Mjerenja su provedena na homogeniziranim praškastim uzorcima. Uvjeti pri kojima su snimljeni FTIR spektri su rezolucija od 1 cm^{-1} , broj snimanja uzorka 32, broj snimanja pozadinskog spektra 32, raspon snimljenog spektra od 375 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} , a rezultat je prikazan kao ovisnost apsorbancije o valnom broju.



Slika 11. Fotografija Bruker VERTEX 70 uređaja

2.3.3. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Termički obrađeni uzorci prije i nakon sulfurizacije karakterizirani su Rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) na uređaju Shimadzu – 6000 (Slika 12.), sa $\text{CuK}\alpha$ zračenjem. Podatci su prikupljeni između 5 i $70^\circ 2\theta$ u koracima po $0,02^\circ$ i brzinom skeniranja od $2^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$.



Slika 12. Fotografija Shimadzu – 6000 uređaja

2.3.4. Diferencijalna termička analiza (DTA) i termogravimetrijska analiza (TGA)

Uređaj na kojem su vršenja mjerenja, Netzsch STA 409 (Slika 13.), simultano vrši DTA i TGA mjerenja tako da su ova mjerenja napravljena istodobno. Za termičku analizu stavljeno je oko 50 mg uzorka u platinski lončić i uzorak je grijan brzinom zagrijavanja od $10^\circ \text{C min}^{-1}$ do 1000°C i u struji sintetskog zraka sa protokom od $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ te je α – aluminij (korund) korišten kao referentna tvar.

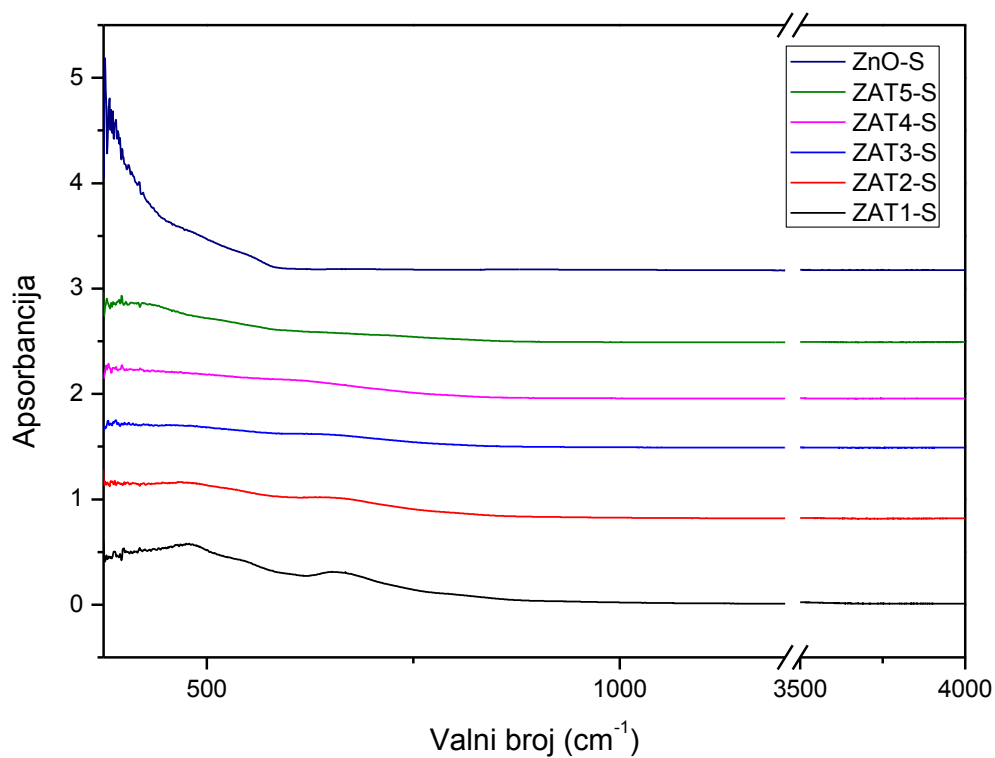


Slika 13. Fotografija Netzsch STA 409 uređaja

3. REZULTATI

3.1. FTIR – ATR spektrometrija

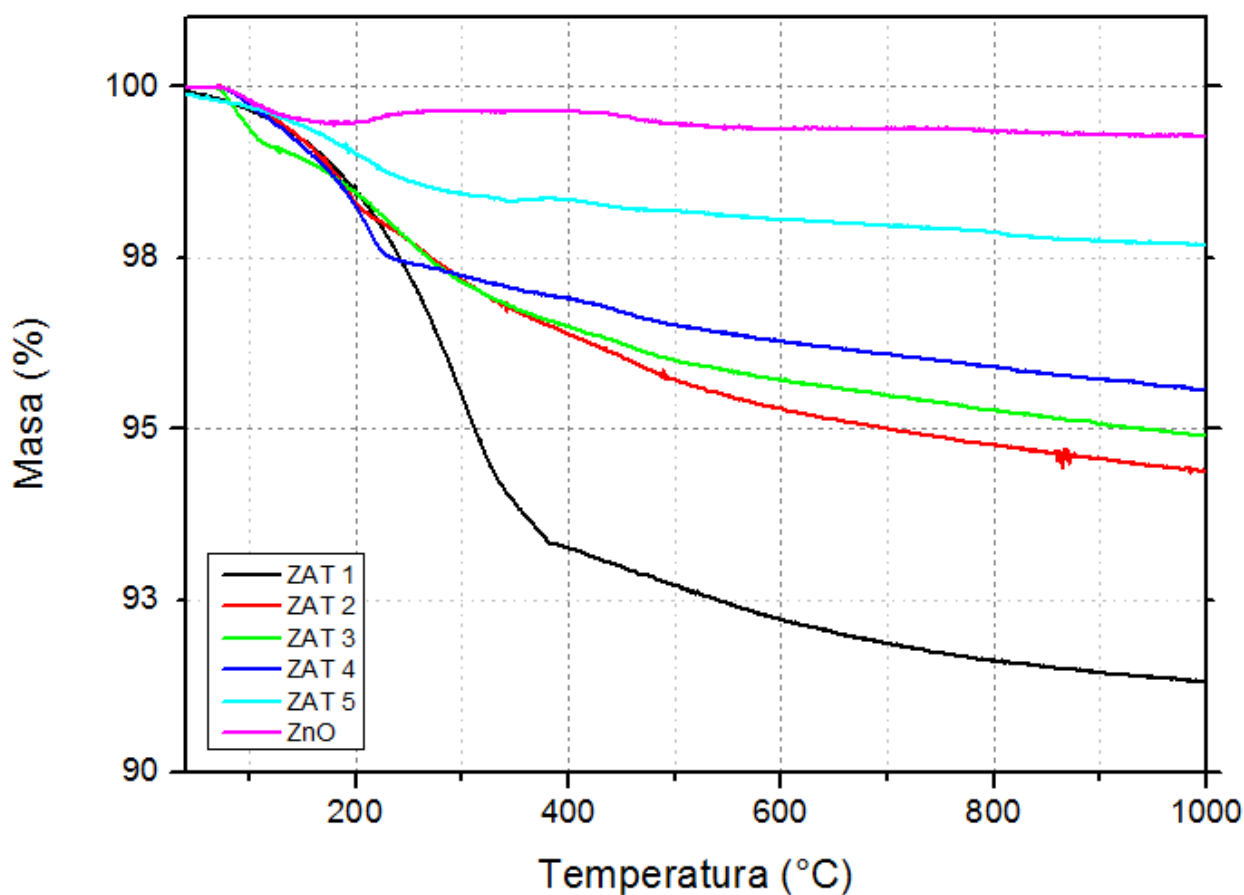
Svi uzorci ZAT 1 – ZAT 5, uključujući i referent ZnO, analizirani su FTIR – ATR metodom nakon procesa sulfurizacije. Dobivene krivulje prikazane su skupno radi usporedbe uzoraka (Slika 14.).



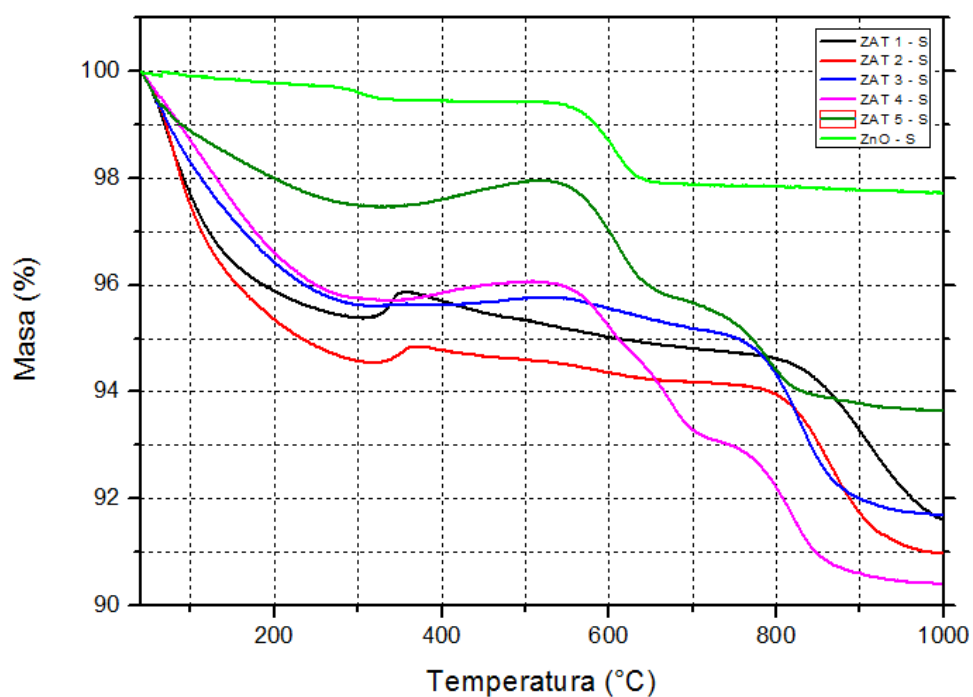
Slika 14. FTIR – ATR spektri svih uzoraka i referenta

3.2. Diferencijalna termička analiza (DTA) i termogravimetrijska analiza (TGA)

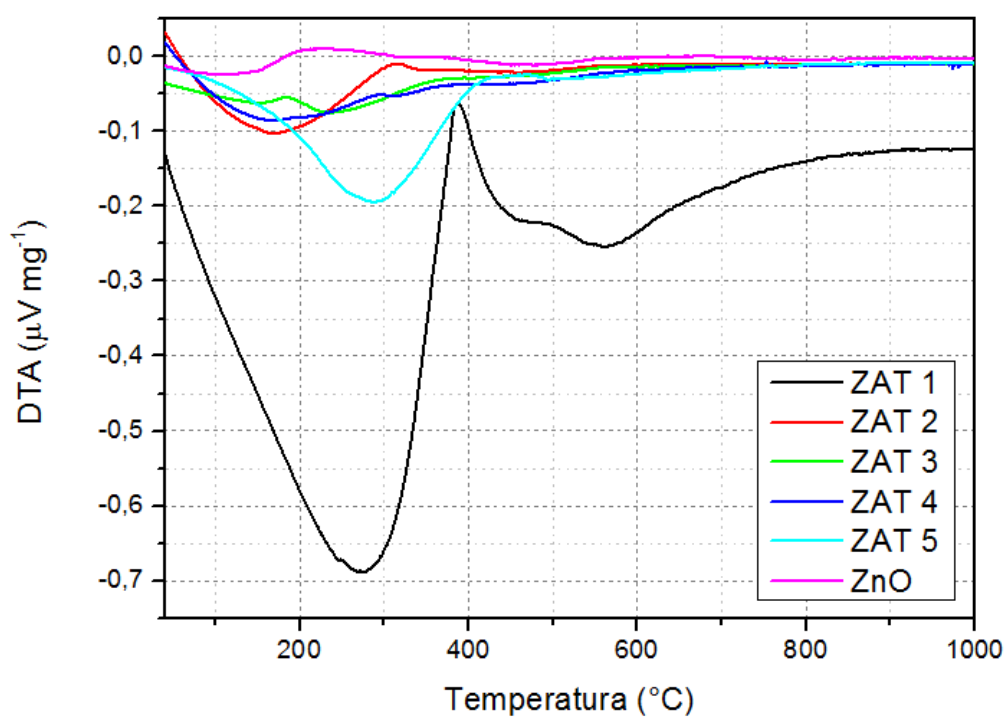
Svi uzorci su analizirani DTA/TGA tehnikom. Uzorci su prvo termički obrađeni na 500 °C u razdoblju od dva sata a potom su sulfurizirani. Izdvojeno je prikazano TGA mjerenje uzorka svih uzoraka prije (Slika 15.) i poslije sulfurizacije (Slika 16.). Potom je prikazano DTA mjerenje svih uzoraka prije (Slika 17.) i poslije sulfurizacije (Slika 18.). Izdvojene su krivulje DTA/TGA analiza za uzorak ZAT 4 prije (slika 19.) i poslije sulfurizacije (Slika 20.), te sumarni prikaz TGA analize uzorka ZAT 4 prije i poslije sulfurizacije (Slika 21.).



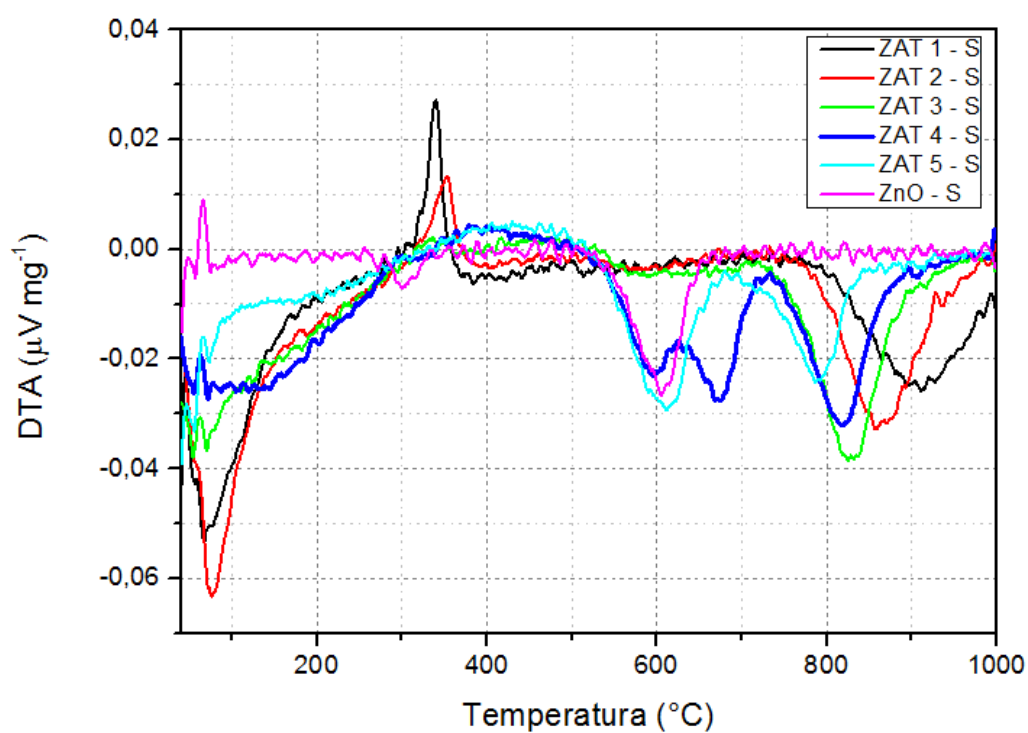
Slika 15. TGA krivulje svih uzoraka prije sulfurizacije



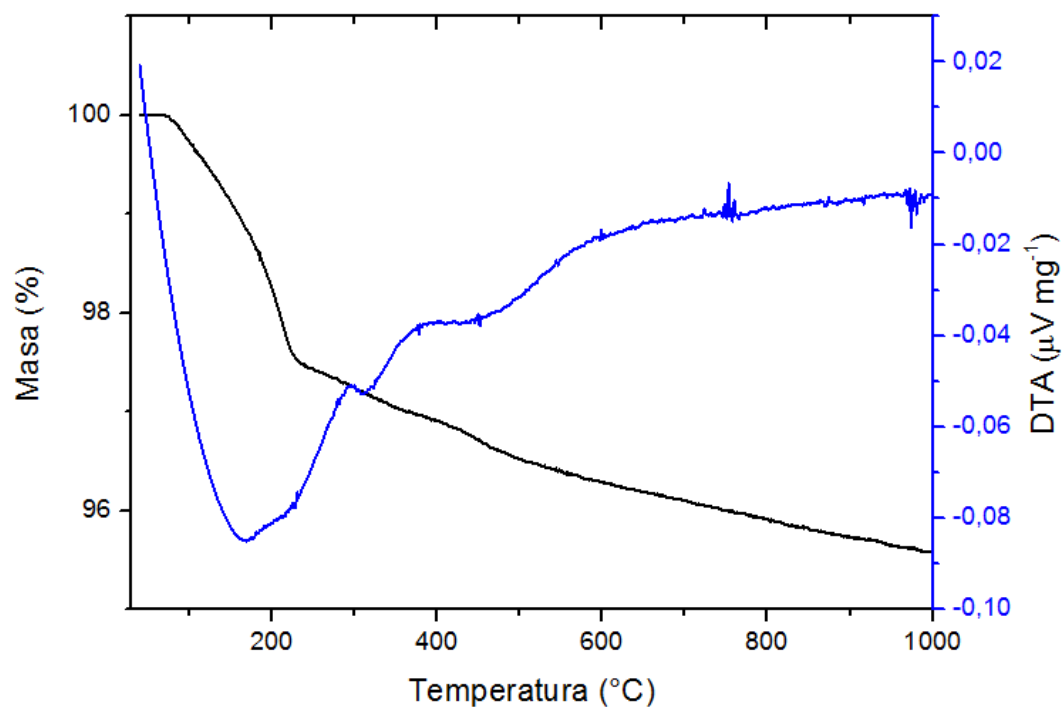
Slika 16. TGA krivulje svih uzoraka nakon sulfurizacije



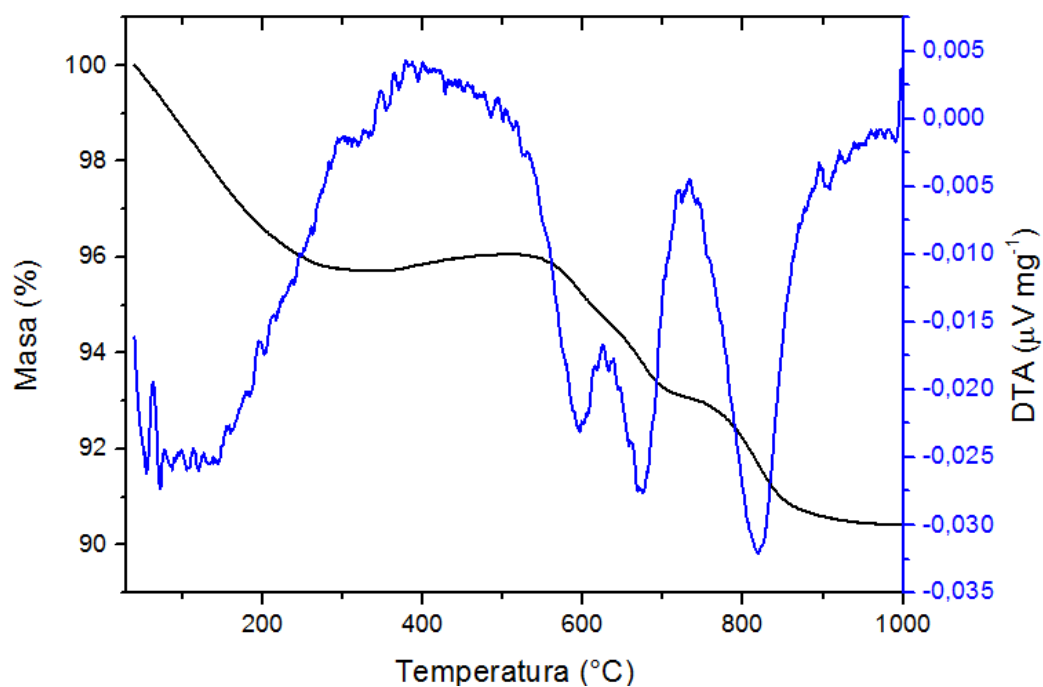
Slika 17. DTA krivulje svih uzoraka prije sulfurizacije



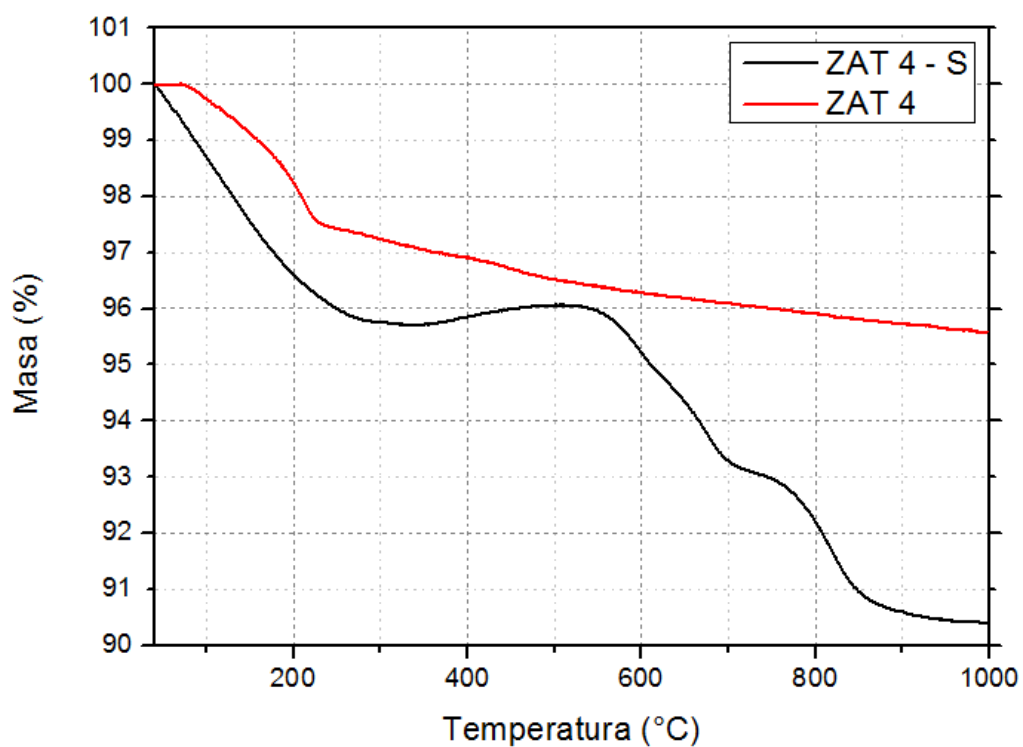
Slika 18. DTA krivulje svih uzoraka nakon sulfurizacije



Slika 19. DTA/TGA krivulje za uzorak ZAT 4 prije sulfurizacije



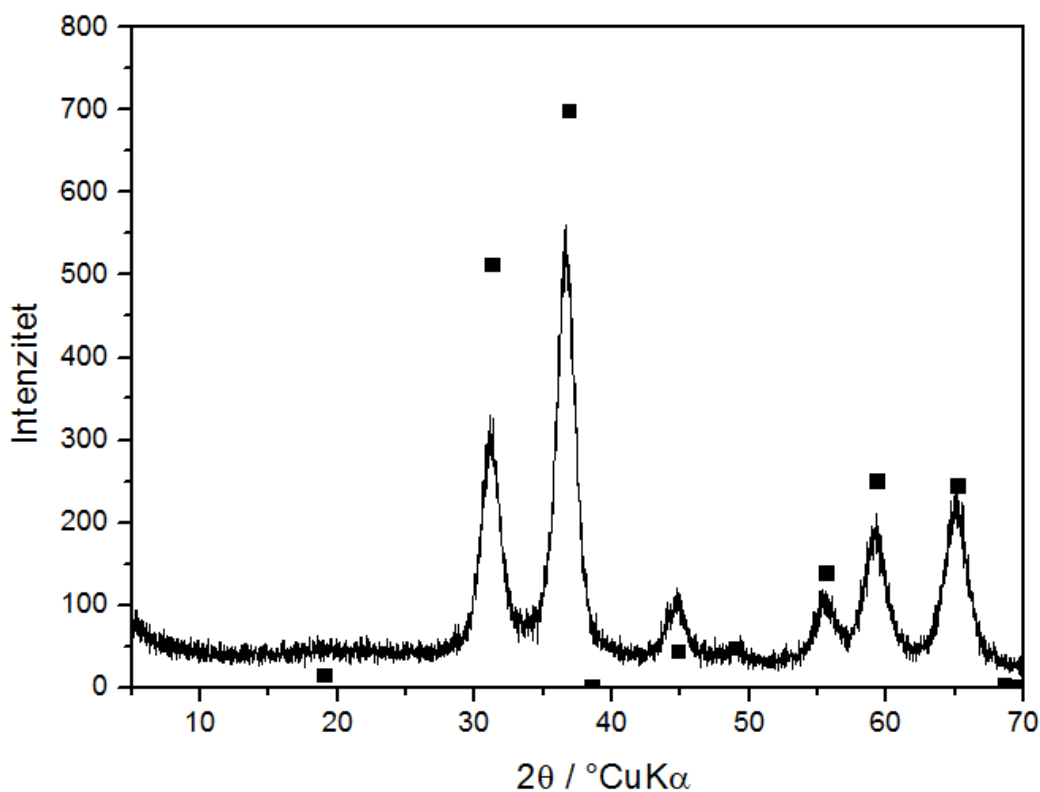
Slika 20. DTATGA krivulje za uzorak ZAT 4 poslije sulfurizacije



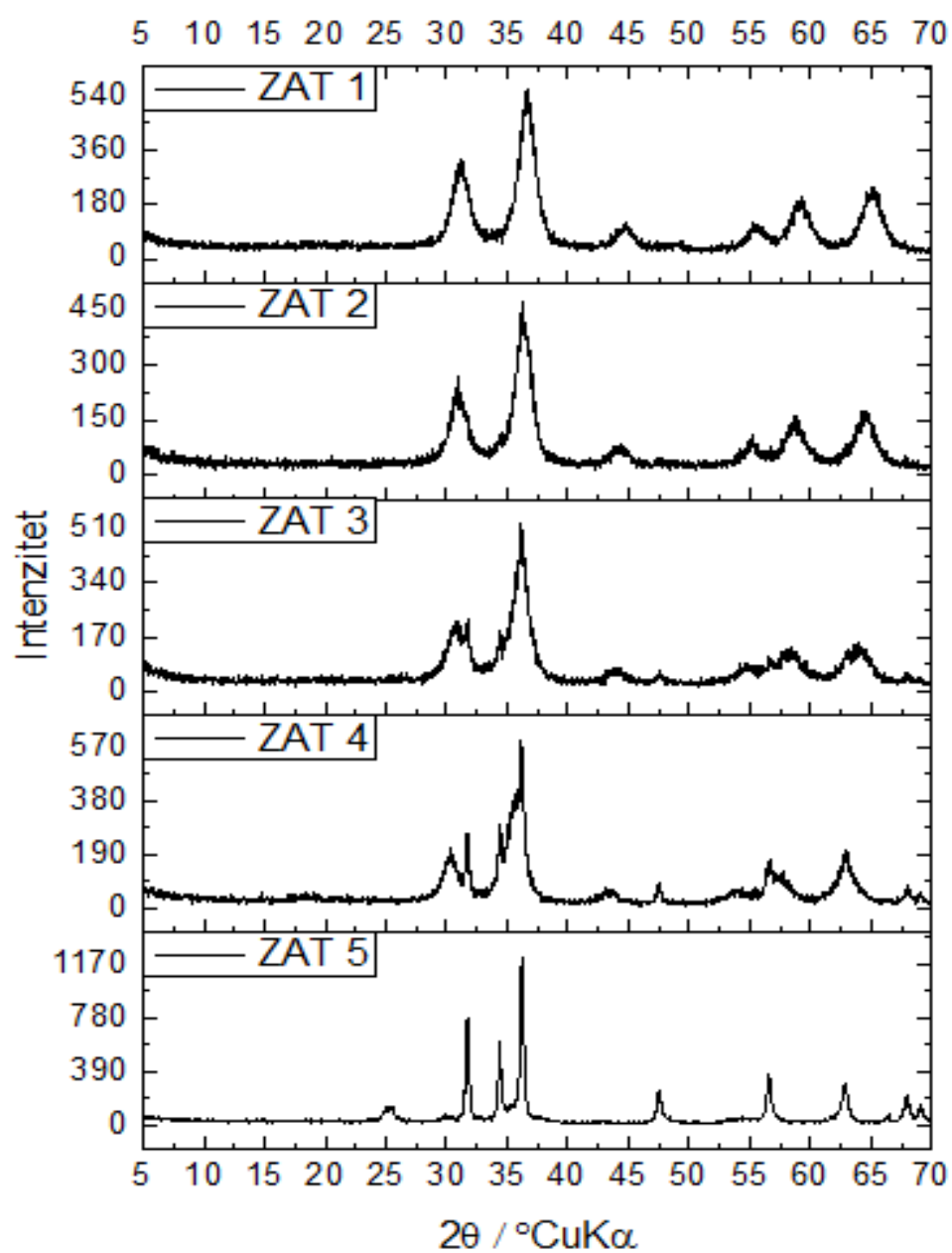
Slika 21. TGA krivulje uzorka ZAT 4 prije i poslije sulfurizacije

3.3. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

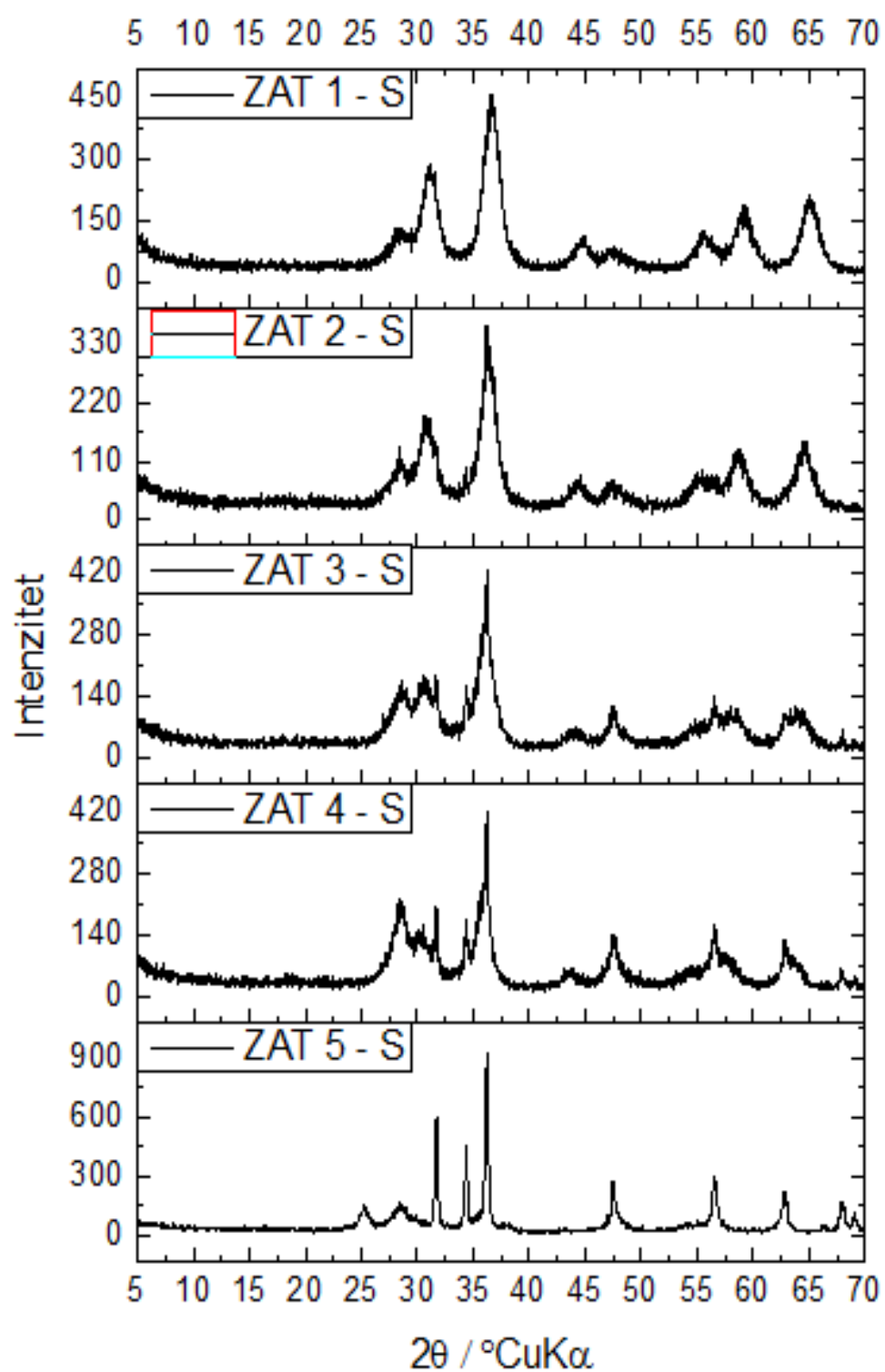
Termički obrađeni uzorci na 500 °C i vremenski period od 2 sata podvrgnuti su rendgenskoj difrakcijskoj analizi kako bi se definirale kristalne faze. Uzorci su uspoređeni sa ICDD-PDF bazom podataka kao na primjeru uzorka ZAT 1 (Slika 22.). Difraktogrami termički obrađenih uzoraka su prikazani usporedno (Slika 23.) Uzorci su potom sulfurizirani te ponovno podvrgnuti rendgenskoj difrakcijskoj analizi (Slika 24.). Izdvojen je prikaz uzorka ZAT 4 prije i nakon sulfurizacije (Slika 25.).



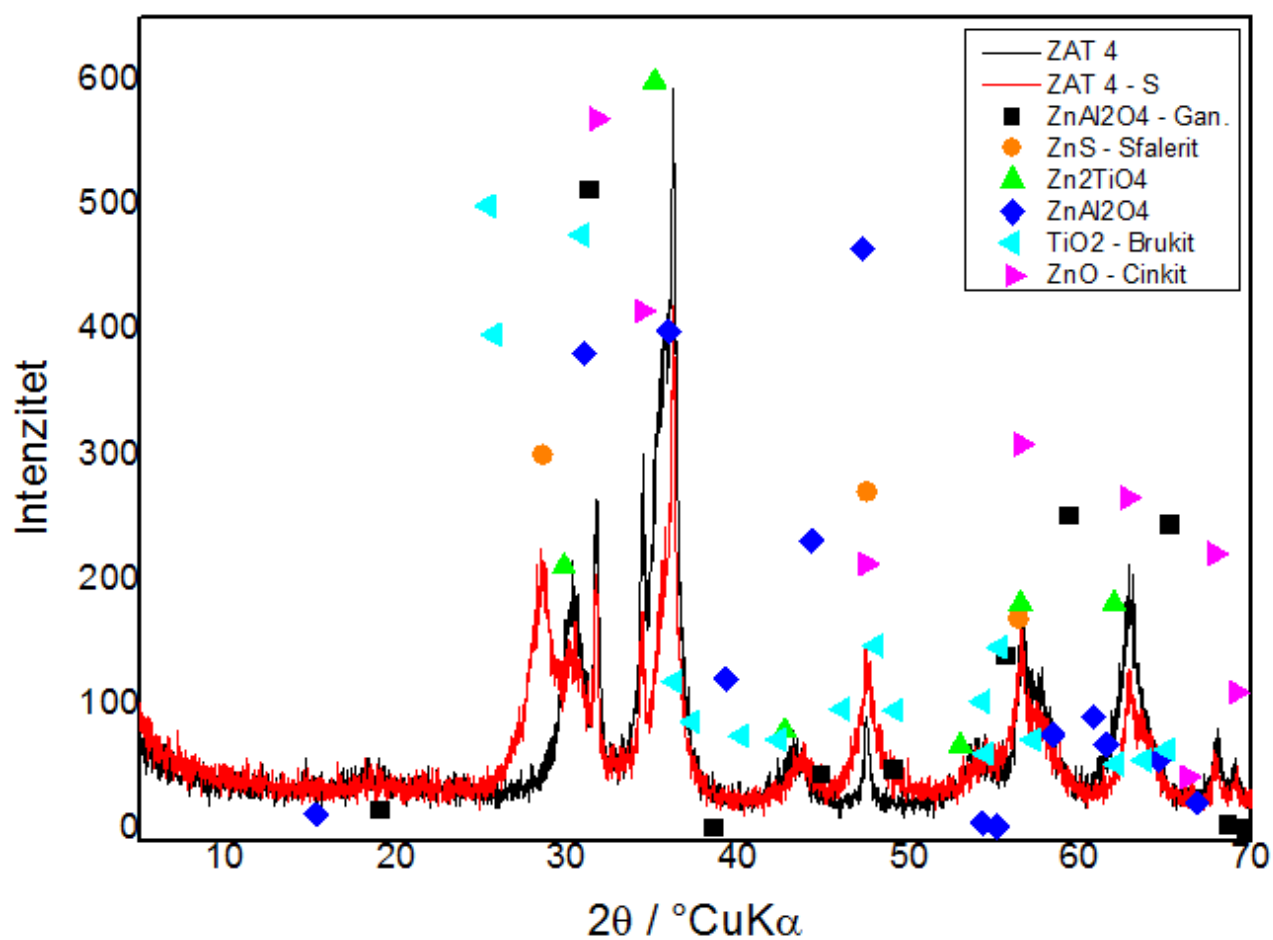
Slika 22. Difraktogrami uzorka ZAT 1 sa usporednim relativnim intenzitetima maksimuma ZnAl_2O_4 (ganita)



Slika 23. Difraktogrami termički obrađenih uzoraka na 500 °C u trajanju od 2 sata



Slika 24. Difraktogrami sulfuriziranih uzoraka



Slika 24. Difraktogrami uzorka ZAT 4 prije i nakon sulfurizacije sa usporednim relativnim difrakcijskim maksimumima mogućih minerala

4. RASPRAVA

Uzorci pripremljenog sorbensa su pripremljeni u različitim molnim omjerima prema jednadžbi $\text{Zn}_{1+x}\text{Al}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ pri čemu je x 0, 0,25, 0,50, 0,75 i 1 kako je predloženo na ternarnom dijagramu (Slika 7.). Svaki od molarnih omjera odgovara imenom pripremljenom uzorku od ZAT 1 – ZAT 5. Proces sulfurizacije odvijao se u autoklavu, a proces regeneracije se odvijao u uređaju za DTA/TGA analizu u struji sintetskog zraka.

Na slici 14 je prikazan infracrveni spektar uzoraka i referentne tvari. Na spektru se može uočiti kako svi uzorci pokazuju vrpce u identifikacijskom dijelu spektra odnosno od $375 - 1000 \text{ cm}^{-1}$. U rasponu od $400 - 600 \text{ cm}^{-1}$ uočavaju se slabe vrpce koji se može pripisati vibracijama unutar $[\text{ZnO}_6]$ i $[\text{ZnO}_4]$ poliedara. U rasponu od $550 - 650 \text{ cm}^{-1}$ može se očekivati odziv $[\text{TiO}_6]$ poliedra, a pri 700 cm^{-1} se očekuju karakteristični odzivi za Al-O-Al veze. Svi spektri su uspoređeni sa bazom podataka infracrvenih spektara minerala te se za slučaj referenta (cinkit) i uzorka ZAT 1 (ganit) može i kvalitativno potvrditi da se radi o cinkitu i ganitu. Infracrveni spektri kompleksnijih minerala često se ne mogu sa sigurnošću utvrditi jer se karakteristični odzivi pojedinih veza metal – kisik preklapaju.

Na TGA krivulji prikazanoj na slici 15 uočava se da svi uzorci drastično gube masu do temperature od $300 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$ što korespondira s maksimumom na DTA krivulji prikazanoj na slici 17. iz koje vidimo da se radi o egzotermnom procesu. Većinski dio mase uzorci gube između $400 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$ nakon čega je gubitak mase konstantan te različit za svaki uzorak. Najmanji gubitak mase manji od 1 % ima referentna tvar (cinkov oksid) a najveći od 8 % ima uzorak ZAT 1. Uzorak ZAT 1 također pokazuje široki egzotermni maksimum koji počinje na približno $400 \text{ }^\circ\text{C}$ te se u konačnici ustali pri $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Iz navedenog može se zaključiti kako na temperaturama do $200 \text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do isparavanja vode, a do $300 \text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do izlaska i kemisorbirane vode. Voda u uzorku posljedica je adsorpcije vlage ili nedovoljnog sušenja uzorka. Na temperaturama iznad $300 \text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do isparavanja

zaostalih reaktanata tj. otapala iz procesa pripreme uzoraka. Kako je riječ o superpoziciji nekoliko krivulja prouzročenih oksidacijom organskih vrsta iz procesa sinteze teško je reći o kojim se točno organskim vrstama radi. Na slici 18 uočava se da pojedini uzorci imaju endoterman maksimum za koji je moguće da potječe od raspada cinkova hidroksida pri čemu nastaje cinkov oksid. Optimalna temperatura za termičku obradu uzoraka prije sulfurizacije nalazi se u rasponu između 400 i 600 °C. Pošto pri većim temperaturama može doći do sinteriranja odabrana je temperatura od 500 °C kako bi se očuvala što veća specifična površina uzoraka.

Na slici 19 su prikazane izdvojene DTA/TGA krivulje uzorka ZAT – 4 na kojoj je vidljivo da do ustaljenja TGA krivulje dolazi pri temperaturi od približno 300 °C što je popraćeno i ustaljenjem DTA krivulje na istoj temperaturi. Do ustaljenja uzorak izgubi odprilike 2,5 % mase što je očekivano te je prethodno zaključeno kako se radi o gubitku vode te pri 400 °C i ostalih primjesa zaostalih pripravom uzorka.

Na slici 16 su prikazane TGA krivulje svih uzoraka tijekom procesa regeneracije. Iz navedenih krivulja se uočava kako je do najvećeg gubitka mase došlo u uzorku ZAT 4, te da je uzorak izgubio približno 9,5 % mase. Iz navedenog može se zaključiti kako je uzorak ZAT 4 apsorbirao najviše sumpora. Na slici 21 može se vidjeti razlika mase koju je uzorak ZAT 4 izgubio prije sulfurizacije i nakon regeneracije, te na temelju TGA krivulja prikazanih na slici 16 može se očitati točan gubitak mase pojedinog uzorka. Ako se pretpostavi da je sav cinkov sulfid nastao sulfurizacijom uzoraka regeneriran u cinkov oksid regeneracijom u DTA/TGA uređaju moguće je iz omjera molarnih masa izračunati efikasnost procesa prema jednadžbama:

$$\Delta m_{max} = \frac{M_{ZnS} - M_{ZnO}}{M_{ZnS}} \cdot 100\%$$

$$konverzija = \frac{\Delta m_{reg}}{\Delta m_{max}} \cdot 100\%$$

Kako bi rezultati bili usporedivi konverzija se računa za temperaturni interval od 300 – 1000 °C za sve uzorke osim za referent za koji se gledao temperaturni interval u području konverzije.

Tablica 3. Gubitak mase tijekom regeneracije u DTA/TGA uređaju i izračunate konverzije pojedinog uzorka

Uzorak	Gubitak mase / %	Konverzija / %
ZAT 1	3,97	24,08
ZAT 2	3,81	23,10
ZAT 3	4,11	24,92
ZAT 4	5,59	33,90
ZAT 5	3,95	23,95

Kako je vidljivo iz podataka o konverziji uzorak ZAT 4 ima najveću konverziju od 33,90 %. Pošto je riječ o šaržnom postupku sulfurizacije, koji može dati uvid u efikasnost sorbensa i pružiti osnovu međusobne usporedbe uzoraka, postupak je zbog svoje jednostavnosti nedostatan kako bi se provelo kinetičko istraživanje zbog međusobne ovisnosti tlaka i temperature u autoklavu.

Svi uzorci termički obrađeni na 500 °C su analizirani rendgenskom difrakcijskom analizom kako bi se dao uvid o prisutnim kristalnim fazama. U uzorcima dominira spinelna faza, odnosno čisti ganit, ZnAl_2O_4 , (ganit) u uzorku ZAT1 te čvrsta otopina spinelne strukture, cinkit i cinkov titanat u preostalim uzorcima, što je potvrđeno XRD analizom (Slika 22.). Difraktogrami svih uzoraka prije (Slika 23.) i nakon (Slika 24.) sulfurizacije međusobno nalikuju uz razliku što se u sulfuriziranim uzorcima pojavljuju maksimumi različitih intenziteta koji odgovaraju cinkovom sulfidu. Istovremeno se smanjuju intenziteti koji odgovaraju difrakcijskim maksimumima cinkita (ZnO) i spinela (ZnAl_2O_4). Smanjenje intenziteta čvrste otopine cinkita i spinela događa se iz razloga što sulfurizacijom dio cinka iz čvrste otopine prelazi u cinkov sulfid što znači da je proces sulfurizacije bio uspješan. U niti jednom uzorku nije pronađen cinkov sulfat, što je značajno zbog inhibicije sorbensa.

5. ZAKLJUČAK

Sorbensi na bazi cinkova oksida za visokotemperaturnu desulfurizaciju su pripremljeni sol-gel metodom. Uzorci su pripremljeni s različitim omjerima cinkova oksida, aluminijska oksida i titanova oksida. Pripremljeni uzorci termički su analizirani kako bi se utvrdila najoptimalnija temperatura za termičku obradu prije sulfurizacije, te je određeno da je to temperatura od 500 °C.

Uzorci termički obrađeni na 500 °C i vremenski period od 2 sata podvrgnuti su rendgenskoj difrakcijskoj analizi. U pripremljenim uzorcima nakon termičke obrade zapažene su kristalne strukture ganita, cinkova titanata, cinkova aluminotitanata, cinkita i brukita.

Za proces sulfurizacije je napravljen šaržni reaktor. Sulfurizacija je uspješno izvršena što je potvrđeno rendgenskom difrakcijskom analizom. Proces regeneracije sumpora je izvršen u uređaju za termičku analizu u struji sintetskog zraka. Regeneracijom je utvrđeno da svi uzorci apsorbiraju sumporovodik.

Termičkom obradom uzoraka na 500 °C nastalo je nekoliko kristalnih faza: ganit, cinkov titanat, cinkov aluminotitanat, cinkit i brukit. Istražena je efikasnost pripremljenih sorbensa u uklanjanju plinovitog sumporovodika desulfurizacijom u uređaju za termičku analizu. Utvrđeno je kako je najefikasniji uzorak ZAT 4 sa 33,90%. Uzorku ZAT 4 odgovara sastav $\text{Zn}_{1,75}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$.

6. LITERATURA

1. Sasaoka E, Hirano S, Kasaoka S, Sakata Y.: *Stability of Zinc Oxide High-Temperature Desulfurization Sorbents for Reduction*. Energy & Fuels. 1994;8(3):763-769.
2. <http://www.iea.org/topics/coal/>
3. BP Statistical Review of World Energy June 2015
4. Moulijn J.: *Chemical process technology*. Chichester, West Sussex, United Kingdom: Wiley-Blackwell; 2013.
5. Atimtay A, Harrison D.: *Desulfurization of hot coal gas*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1998
6. International Energy Agency: *Key World Energy Statistics*. 2014.
7. Bogdan, Ž., Živković, S. A., Dokmanović, V., Merić, J., *Tehnologije Čistog ugljena u strategiji razvoja elektroenergetskog sustava*, Energija, god. 56(2007), br. 4., str. 398-431
8. Bagajewicz, Miguel Jorge (1988) *Studies on hot gas H₂S removal sorbents in fixed-bed reactors at high temperatures*. Dissertation (Ph.D.), California Institute of Technology.
9. M. Dominko, D. Lukec, I. Lukec, I. Pavošević, M. Utroša: *Optimiranje proizvodnje vodika iz teških ostataka nafte*. Strucni rad, ISSN 0350-350X
10. U.S. Environmental Protection Agency: *Available and Emerging Technologies for Reducing Greenhouse Gas Emissions from Coal-Fired Electric Generating Units*. 2010.
11. Yi, Kwang Bok: *Ceria-Zirconia Oxide High Temperature Desulfurization Sorbent*. Dissertation (Ph.D.), Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College
12. Westmoreland P, Harrison D.: *Evaluation of candidate solids for high-temperature desulfurization of low-Btu gases*. Environmental Science & Technology. 1976;10(7):659-661.

13. Atimtay A, Gasper-Galvin L, Poston J.: *Novel supported sorbent for hot gas desulfurization*. Environmental Science & Technology. 1993;27(7):1295-1303.
14. Liu K, Song C, Subramani V. *Hydrogen and syngas production and purification technologies*. Hoboken, N.J.: Wiley; 2010.
15. Huixing Li: *Selective catalytic oxidation of hydrogen sulfide from syngas*. M.S., Université de Savoie, 2006
16. Thomas W, Crittenden B. *Adsorption technology and design*. Oxford: Butterworth-Heinemann; 1998.
17. Untea I, Dancila M, Vasile E, Belcu M. *Structural, morphological and textural modifications of ZnO-TiO₂ HTGD based sorbents induced by Al₂O₃ addition, thermal treatment and sulfurizing process*. Powder Technology. 2009;191(1-2):27-33.
18. V. Mandić, T. Očko, G. Matijašić and S. Kurajica: *Sol-gel Derived Mixed Metal Oxide Sorbents for High Temperature Gas Desulfurization*. Chem. Biochem. Eng. Q. 27 (1) 43–49 (2013)
19. Vaezi M. *Two-step sol-chemical synthesis of ZnO/TiO₂ nano-composite materials*. Journal of Materials Processing Technology. 2008;205(1-3):332-337
20. Yuan Peihong, Fan Caimei, Wang Yan, Ding Guangyue: *Preparation and photocatalytic properties of ZnTiO₃ powders* <http://www.paper.edu.cn>
21. Robert J. Copeland , Mike Cesario , Daniel A. Feinberg , Jack Sibold , Brian Windecker , Jing Yang: *Regenerating a Long-Life Zinc Oxide-Based Sorbent for Moving-Bed Reactors*. TDA Research, Inc.

7. ŽIVOTOPIS

Rođen sam 10.4.1988. godine u Zagrebu. Pohađao sam Osnovnu školu „Mate Lovrak“ te sam se 2002. godine upisao u Tehničku školu Kutina, smijer Ekološki tehničar. U srednjoj školi sam odradio stručnu praksu u tvrtki „Petrokemija d.d.“ u Kutini, na pogonu „Prerada vode 2“. Za maturalni rad sam odradio stručnu praksu u „Županijskom zavodu za javno zdravstvo“ u Sisku. 2006. godine sam upisao Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Studirao sam na preddiplomskom studiju Kemija i inženjerstvo materijala. 2009. godine odradio sam stručnu praksu u tvrtki „Petrokemija d.d.“ u Kutini, također na pogonu „Prerada vode 2“. 2011. godine upisao sam diplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije.